ÜBER

NAPHTOCHINONCHLORIMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU BASEL

VORGELEGT VON

OTTO REINHARDT

DIPLOM. CHEMIKER AUS MANNHEIM.

BASEL

L. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1893.

ÜBER

NAPHTOCHINONCHLORIMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU BASEL

VORGELEGT VON

OTTO REINHARDT

DIPLOM. CHEMIKER AUS MANNHEIM.

BASEL

L. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1893.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. **P. Friedländer** im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle diesem, meinem hochverehrten Lehrer meinen Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit hat zuteil werden lassen.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. **C. Engler** für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

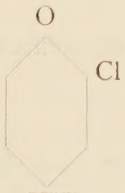
https://archive.org/details/IA41543921_0140

EINLEITUNG.

Betrachtet man die Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalk auf die aromatischen Amine, so findet man, dass die Reaktion desselben mit Paraamidophenol zuerst Gegenstand eingehenden Studiums geworden ist. Schmitt und Bennewitz[1]) erhielten durch Zusatz einer Chlorkalklösung zu einer salzsauern Lösung von Paraamidophenol eine gut charakterisierte Verbindung, die sie als ein Dichlorazophenol:

$$C_6H_3 \cdot Cl \cdot OH \cdot N = N \cdot OH \cdot Cl \cdot H_3C_6$$

auffassten. Da andere Oxydationsmittel das Paraamidophenol in Chinon überführen, und obengenannter Körper diesem in seinem ganzen Verhalten sehr ähnlich ist, folgerte Hirsch,[2]) dass die angegebene Konstitution unrichtig und die Verbindung als ein Chlorchinonimid:



aufzufasssen sei. Diese seine Ansicht suchte er durch den Umstand zu begründen, dass die genannte Verbindung mit

1) J. f. pr. Ch. (2) 8. 1.
2) B. 11. 1980.

Salzsäure leicht Dichloramidophenol bildet, eine Reaktion, die wohl durch seine, aber nicht durch die von Schmitt und Bennewitz angegebene Konstitution leicht erklärbar ist. Schmitt[1]) zeigte darauf, wie wenig entscheidend für die Konstitution diese Reaktion mit Salzsäure ist, da es ihm gelang, durch Erhitzen von Paraazophenetol mit Salzsäure im Rohr auf 150° neben Chloraethyl auch Paraamidochlorphenol zu erhalten. Gleichwohl schloss er sich der Hirsch'schen Ansicht an, da ihm der chinonartige Charakter der Verbindung keineswegs entgangen war, und er ausserdem gefunden hatte, dass die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paraamidophenol dieselben Produkte liefert, wie Paraamidophenetol. Nach seiner ursprünglichen Ansicht hätte die Reaktion folgendermassen verlaufen müssen:

1) $$2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + 4Cl_2 = 6HCl + C_6H_3\begin{cases}N=N\\Cl\\OH\end{cases}C_6H_3\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

2) $$2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases} + 4Cl_2 = 6HCl + C_6H_3\begin{cases}N=N\\Cl\\OC_2H_5\end{cases}C_6H_3\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}$$

während die von Hirsch aufgestellte Formel die Bildung gleicher Produkte leicht erklärt:

1) $$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + 2Cl_2 = C_6H_3\begin{cases}Cl\\NH\\O\end{cases} + 3HCl$$

2) $$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases} + 2Cl_2 = C_6H_3\begin{cases}Cl\\NH\\O\end{cases} + 2HCl + C_2H_5Cl.$$

1) J. f. pr. Ch. 19. 312.

Fasst man nun das Derivat des Paraamidophenols als Chlorchinonimid

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$$

auf, so findet dessen Entstehungsreaktion, sowie namentlich der Umstand, dass eine isomere Verbindung aus dem Orthoamidophenol nicht darstellbar ist, eine befriedigende Erklärung; es erklären sich ferner die chinonartigen Eigenschaften der Substanz. Im Widerspruch mit dieser Konstitution[1]) steht aber die leichte Ueberführung dieser Verbindung mit nascierendem Wasserstoff in Paraamidophenol und mit schwefeliger Säure in Paraamidophenolsulfosäure. Diese Umsetzungen würden sich unmöglich mit solcher Leichtigkeit vollziehen, wenn das Chlor an eines der Kohlenstoffatome des Kernes gebunden wäre, wie dies Hirsch annimmt. Eine andere Bindung des Chlors ist aber nur möglich — den chinonartigen Habitus der Verbindung vorausgesetzt — sobald man den Körper als Chinonchlorimid auffasst, also als ein Chinonimid, in dem die eine Valenz des Stickstoffs durch Chlor gesättigt ist:

Das gesamte chemische und physikalische Verhalten des Körpers, namentlich auch die explosionsartige Zersetzung, welche derselbe erleidet, wenn er nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, findet in dieser Auffassung seiner Konstitution eine genügende und ungezwungene Erklärung.

Einen direkten Beweis für die chinonartige Bindung, sowie für die Formel $C_6H_4 \cdot O \cdot NCl$ ist der Umstand, dass der Körper mit Wasser erhitzt Chinon[2]) bildet.

1) Andresen J. f. pr. Ch. 23. 167.

2) Hirsch B. 13. 1905.

Auf dieselbe Weise wie das Chinonchlorimid erhält man durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paraphenylendiamin das Chinondichlorimid. Krause[1]) schrieb ihm die Formel

$$C_6H_2 \begin{matrix} /(NH)_2 \\ \backslash Cl_2 \end{matrix}$$

zu, aber auf Grund seiner dem Chinonchlorimid analogen Eigenschaften (Reduzierbarkeit zu Phenylendiamin etc.) änderte Hirsch[2]) diese Formel in

$$C_6H_4 \begin{matrix} /NCl \\ \backslash NCl \end{matrix}$$

um.

Nachdem durch diese eingehenden Untersuchungen die Konstitution der Chinonchlorimide genügend festgestellt war, lag der Gedanke nahe, dass durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf die entsprechenden Naphtalinderivate analoge Körper resultieren würden. Ein Versuch in dieser Richtung lag durch die Untersuchungen von Hirsch[3]) vor, welcher mitteilte, dass sich das dem Paraamidophenol entsprechende 1. 4. Amidonaphtol insofern abweichend verhalte, als sich hierbei nicht das zu erwartende Naphtochinonchlorimid bilde, sondern eine Doppelverbindung: $C_{10}H_5ONCl — C_{10}H_5O_2$, deren Verhalten er im übrigen nicht näher untersuchte.

Im Gegensatz hierzu ergibt sich aus einer kurzen Notiz von Friedländer,[4]) dass sich das 1. 4. Naphtylendiamin gegen Chlorkalk wie das Paraphenylendiamin verhält und normaler Weise in Naphtochinondichlorimid übergeht. Angesichts dieses verschiedenen Verhaltens schien es wünschenswert, die Oxyamidoverbindungen der Naphtalinreihe nochmals auf ihr Verhalten gegen Chlorkalk zu untersuchen, wobei ich bemerke, dass die Untersuchung des 1. 4. Amidonaphtols im hiesigen

1) B. 12. 47.
2) B. 13. 1909.
3) B. 13. 1910.
4) B. 22. 590.

Laboratorium zum Teil von Herrn Jankelewicz[1]) ausgeführt wurde. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Angaben von Hirsch inkorrekt waren, da das 1. 4. Amidonaphtol glatt in ein Naphtochinonchlorimid übergeht. Nicht nur die Analysenergebnisse stimmen gut auf diese Zusammensetzung, sondern dasselbe zeigt auch dem Chinonchlorimid ganz entsprechende Reaktionen: Bildung von Amidonaphtol, Amidonaphtolsulfosäure und von Naphtochinon etc., Beweis, dass kein Dinaphtylabkömmling vorliegt, wie es Hirsch annahm.

Vergleicht man die Eigenschaften des Naphtochinonmono- und Dichlorimids mit denen der entsprechenden Benzolderivate, so tritt die volle Analogie derselben hervor, nur mit dem Unterschiede, dass in den Naphtochinonchlorimiden die NCl-Gruppe viel beweglicher, also die Bindung des Stickstoffs an den Kern eine viel lockere ist, wie bei den Benzolabkömmlingen. Auf diesen Umstand ist es auch zurückzuführen, dass nicht wie aus dem Chinonchlorimid und Dimethylanilin Phenolblau:[2])

$$C_6H_4\begin{cases}NCl\\O\end{cases} + C_6H_5N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}N\\O\end{cases}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$$

aus dem Naphtochinonchlorimid Naphtolblau entsteht, sondern die Neigung zur Naphtochinonbildung vorherrscht, welches bekanntlich mit Dimethylanilin nicht reagiert.

Da nunmehr entschieden war, dass sich vom α Naphtochinon analoge Chlorimide ableiten wie vom Chinon, unternahm ich es, die 1. 2. Amidonaphtole in dieser Richtung zu untersuchen. Meine Arbeiten haben deren gleiches Verhalten dargethan, mit dem Unterschied, dass entsprechend der geringeren Beständigkeit des β Naphtochinons auch die β Naphtochinonchlorimide und deren Derivate denen der α Verbindung an Beständigkeit nachstehen, dass deren Unbeständigkeit eventuell so weit geht, dass sie sich wie bei den Aniliden in beständigere Derivate des α Naphtochinons umlagern.

1) Dissertation.

2) Möhlau B. 16. 1854.

Während ein Benzochinon der Orthoreihe bis jetzt nicht bekannt ist, ist es in neuerer Zeit Zinke [1]) gelungen, Tetrahalogensubstitutionsprodukte eines solchen darzustellen. Interessant war es nun zu untersuchen, ob nicht etwa derartige halogenierte Orthobenzochinonchlorimide darstellbar wären. Die eine Eigenschaft, dass sie jedenfalls sehr unbeständig sein würden, konnte mit voller Gewissheit vorausgesagt werden. Was vorausgesehen, trat ein; ich erhielt wohl derartige Körper, die nach ihrem ganzen Verhalten: Reduzierbarkeit zu den ursprünglichen Amidoverbindungen, Chinongeruch, Schwärzen der Haut etc. den Chinonchlorimiden zugerechnet werden müssen, aber dieselben waren zu unbeständig, als dass sie analysiert oder Derivate von ihnen abgeleitet werden konnten.

1) B. 20. 1776.

Experimenteller Teil.

A. Naphtochinonchlorimide.

α Naphtochinonchlorimid.

O

NCl

Diese Verbindung wurde von Janklewicz durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf 1. 4. Amidonaphtol erhalten und näher untersucht. Die hauptsachlichsten Resultate von dessen Arbeit habe ich zum Teil in der Einleitung erwähnt, zum Teil werde ich im Folgenden darauf zurückkommen, so dass ich hier wohl nicht näher darauf einzugehen brauche.

β Naphtochinon-α chlorimid.

NCl

O

1. Ausgangsmaterial.

Als solches diente mir α Amido-β naphtol, das durch Spaltung von Orange II gewonnen wurde:

$$C_{10}H_6 \cdot OH \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + 2\,H_2 =$$
$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2\ 1 \\ OH\ 2 \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H. \end{matrix}$$

Zu dieser Reduktion bediente ich mich der von Seidel[1]) angegebenen Methode, die sich darin begründet, dass die salzsauern Amidonaphtole in starker Salzsäure nahezu unlöslich sind, während die nebenbei entstehende Sulfanilsäure in derselben löslich ist. Ich verfuhr so, dass ich das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte, käufliche Orange II mit einer Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure ordentlich durchrührte. Unter lebhafter Erwärmung entfärbt sich das Gemisch und die Zinndoppelverbindung des Amidonaphtols scheidet sich schon in der Wärme ab. Diese wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit etwas konzentrierter Salzsäure nachgewaschen, dann in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und das Zinndoppelsalz im Filtrat mit Salzsäure zersetzt. Hierbei scheidet sich sofort das salzsaure Amidonaphtol in weissen Blättchen ab, die durch Absaugen und Nachwaschen mit starker Salzsäure vollständig vom Zinn befreit werden.

2. Darstellung des β Naphtochinon-α chlorimids.

Salzsaures α Amido-β naphtol wird in so viel Wasser gelöst, dass beim Ansäuern mit Salzsäure keine Ausscheidung mehr erfolgt, diese Lösung mit Eisstückchen auf $0-3^0$ abgekühlt und nunmehr ein starker Strom kalter Chlorkalklösung unter kräftigem Umrühren zufliessen lassen, bis die Färbung von dunkelgelb in rein gelb umgeschlagen ist. Man setzt das Rühren so lange fort, bis der Niederschlag sich in Flocken zusammenballt

1) B. 25. 423.

und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. In diesem Zustande lässt sich der Niederschlag, namentlich wenn man nicht zu grosse Mengen anwendet, leicht saugen, während sonst sich die feinen Krystalle fest auf das Filter lagern und das weitere Filtrieren verhindern, ein Umstand, der sehr nachteilig werden kann, da sich das Chlorimid in Berührung mit der chlorhaltigen Flüssigkeit rasch verändert, d. h. sich dunkel färbt und verharzt. Aus demselben Grunde ist ein grosser Ueberschuss von Chlorkalklösung zu vermeiden. Die obige Erscheinung tritt in verstärktem Masse auf, wenn sich die Temperatur während der Operation erhöht. Das Ausziehen des Chlorimids mit Aether ist aus ähnlichen Gründen nicht ratsam, da neben diesem auch Chlor gelöst wird, und dieses wie oben wirkt.

Der auf dem Saugtrichter gesammelte Niederschlag wird mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf Tontellern möglichst rasch getrocknet, in Benzol gelöst und nach dem Filtrieren mit Petroläther bis zur eintretenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisiert dann die Hauptmenge des Chlorimids aus; eine zweite Ausscheidung erhält man auf weiteren Zusatz von Petroläther.

Das Chlorimid bildet so feine verfilzte Nadeln von rein eigelber Farbe, die bei 86 -87° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen wenige Grade über dem Schmelzpunkt zersetzen. Der Schmelzpunkt scheint hier kein Kriterium der Reinheit zu sein, denn ich beobachtete wiederholt, dass ein Produkt, welches durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol deutliche Zersetzung, die sich durch Dunkelfärbung kundthat und auch durch die Analyse konstatiert wurde, erlitten hatte, einen um so höheren Schmelzpunkt zeigte, je weiter die Zersetzung fortgeschritten war.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, kaltem Alkohol und Eisessig, löst sich das Chlorimid leicht in Aether, Benzol und unter teilweiser Zersetzung in heissem Alkohol und Eisessig. In feuchtem unreinen Zustande ist es wenig beständig, in trockenem reinen etwas mehr. Beim Erwärmen ver-

ändert es sich rasch, das Aufkochen der alkoholischen Lösung genügt, um es vollständig zu zersetzen. Die Haut färbt es schwarzbraun unter Verbreitung eines charakteristisch chinonartigen Geruchs. Von Säuern und Alkalien wird es ebenfalls verändert.

Es reagiert heftig mit Phenylhydrazin. Mindert man die Heftigkeit der Reaktion, indem man beide Agentien in viel Eisessig löst und die beiden abgekühlten Lösungen langsam zusammengiebt, so erkennt man deutliche Stickstoffentwicklung und salzsaures Phenylhydrazin scheidet sich ab. Beim Verdünnen mit Wasser löst sich dieses auf und braune Flocken scheiden sich ab; beim Versuche, diese durch Umkrystallisieren zu reinigen, verharzen sie: die Untersuchung derselben musste deswegen aufgegeben werden. Reduktionsmittel wie Zinnchlorür oder schwefelige Säure führen das Naphochinonchlorimid leicht wieder in das zugehörige Amidonaphtol über. Die Behandlung mit Natriumbisulfitlösung liefert dagegen nicht Amidonaphtol, sondern Amidonaphtolsulfosäure.

Es reagiert ferner leicht mit Salzäure, mit Hydroxylamin und mit primären aromatischen Aminen, wovon namentlich die Einwirkung von Anilin und Bromanilin näher untersucht wurden.

Alle diese Reaktionen beweisen, dass hier ein Isomeres des α Naphtochinonchlorimids vorliegt.

Die ausgeführten Analysen haben folgende Werte ergeben:

1) 0,268 gr. Substanz verbrauchten 1,36 cbcm $^1/_{10}$ $AgNO_3$-lösung, entsprechend 0,0483 gr. Cl.

2) 0,317 gr. Substanz lieferten 20,3 cbcm Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck, entsprechend 0,0229 gr. N.

	Berechnet:	*Gefunden:*
	für $C_{10}H_6 \cdot NCl \cdot O$	
Cl	18,53 %	18,02 %
N	7,31 %	7,22 %

Sie stimmen also ziemlich gut auf

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NCl\ \alpha \\ \diagdown O \quad \beta \end{matrix}$$

dessen Entstehung nach folgender Gleichung gedacht werden muss:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NH_2\alpha \\ \diagdown OH\ \beta \end{matrix} + 2Cl_2 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NCl\alpha \\ \diagdown O \quad \beta \end{matrix} + 3HCl.$$

β Naphtochinon-β chlorimid.

O

NCl

1. Ausgangsmaterial.

Das nach der Vorschrift von Ilinsky[1]) aus α Naphtol dargestellte und von seinem Isomeren getrennte β Nitroso-α naphtol wurde mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert und das erhaltene β Amido-α naphtol wie sein oben genanntes Isomere gereinigt.

2. Darstellung des β Naphtochinon-β chlorimids.

Wenn man die salzsaure Lösung des β Amido-α naphtols mit Chlorkalklösung behandelt, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem α Amido-β naphtol. Die Lösung färbt sich zunächst dunkelgelb, diese Farbe geht bald in hellgelb über und es scheidet sich das β Naphtochinon-β chlorimid ebenfalls in gelben Nädelchen ab, die dieselben Eigenschaften zeigen, wie das vorhin besprochene Isomere. Da die Löslichkeitsver-

1) B. 17. 2590 und B. 18. 706.

hältnisse dieselben sind, wurde bei der Reinigung genau wie oben verfahren. Das β Naphtochinon-β chlorimid bildet gelbe Nadeln mit einem Stich ins Braune, ist etwas beständiger als die α Verbindung und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 98°.

Analysen:

1) 0,270 gr. Substanz verbrauchten 13,8 cbcm $^1/_{10}$ $AgNO_3$-lösung, entsprechend 0,048995 gr. Cl.

2) 0,280 gr. Substanz lieferten 17,8 cbcm Stickstoff bei 22° und 752 mm Druck, entsprechend 0,0199345 gr. N.

3) 0,214 gr. Substanz lieferten 0,066 gr. H_2O = 0,007333 gr. H und 0,488 gr. CO_2 = 0,1331 gr. C.

	Berechnet:	*Gefunden:*		
	für $C_{10}H_6 \cdot O \cdot NCl$			
		1.	2.	3.
Cl	18,53 %	18,15 %	—	—
N	7,31 %	—	7,13 %	—
H	3,13 %	—	—	3,42 %
C	62,70 %	—	—	62,01 %

β Naphtochinonanilid.

NC_6H_5

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Entstehung und Konstitution des β Naphtochinons besprechen Liebermann und Jakobson[1]) eine Verbindung desselben mit Anilin, die wegen der eigentümlichen Umlagerung zu einem Derivat des

1) A. 211. 75.

α Naphtochinons von besonderem Interesse ist. Dieselbe Verbindung entsteht nun auch bei der Behandlung von β Naphtochinon-α chlorimid mit Anilin. Man verfährt hierbei am besten so, dass man zu der auf 50—60° erwärmten Lösung des Chlorimids die $1^1/_2$—2fache Menge Anilin zufügt.

Die Flüssigkeit färbt sich dann unter lebhaftem Aufkochen tief dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei dunkelmetallglänzender Blättchen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich auch in heissem Alkohol und in Aether, lässt sich aber aus heissem Eisessig unverändert umkrystallisieren. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet sie dunkelbroncefarbige Blättchen, aus Aether dagegen lange, rote Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 265°.

Die Analyse ergab auf $C_{16}H_{11}NO_2$ ziemlich gut stimmende Zahlen:

1) 0,193 gr. Substanz gaben 0,084 gr. H_2O = 0,00933 gr. H und 0,542 gr. CO_2 = 0,14782 gr. C.

2) 0,274 gr. Substanz gaben 13,0 cbcm Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck = 0,015025 gr. N.

3) 0,292 gr. Substanz gaben 14,4 cbcm Stickstoff bei 22° und 758 mm Druck = 0,016258 gr. N.

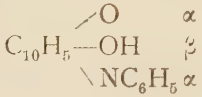
Berechnet:		*Gefunden:*		
		1.	2.	3.
C	77,11 %	76,48 %	—	—
H	4,42 %	4,83 %	—	—
N	5,62 %	—	5,48 %	5,57 %

Die Substanz entsteht also nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6 \cdot O \cdot NCl + C_6H_5NH_2 + H_2O = C_{16}H_{11}NO_2 + NH_4Cl.$$

Das β Naphtochinonanilid ist sehr beständig. Es löst sich leicht in verdünntem Alkali und wird durch Neutralisieren der Lösung wieder ausgefüllt. Seine basische Natur zeigt sich darin, dass es sich in starken Mineralsäuren mit gelber bis brauner Farbe löst. Diese Salze werden aber schon durch Wasser zerlegt.

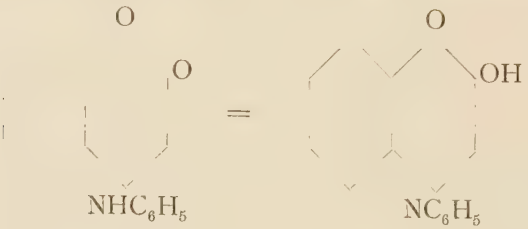
Die auffallende Löslichkeit in Alkalien deutet darauf hin, dass in der Verbindung ein Hydroxyl vorhanden ist und macht daher schon die von Liebermann aufgestellte und bewiesene Konstitution



wahrscheinlich.

Ein weiterer Beweis dafür, dass diese Verbindung ein Derivat des α Naphtochinons ist, dass also eine Umlagerung stattgefunden hat, ist der Umstand, dass das beim Kochen der eisessigsauern Lösung mit Anilin entstehende β Naphtochinondianilid identisch ist mit dem von Jankelewicz direkt aus α Naphtochinonchlorimid und Anilin erhaltenen (gleicher Schmelzpunkt 180—181° etc.).

Die Entstehung des β Naphtochinonanilids muss man sich demnach so vorstellen, dass zuerst eine Phenylamingruppe (C_6H_5NH—) für das mit den Chinonsauerstoffen im gleichen Kern befindliche zweite α Wasserstoffatom eintritt. Die nun zu einem Sauerstoffatom in α Chinonstellung befindliche Phenylamingruppe stellt zwischen sich und diesem eine chinonartige Bindung her, indem sie ihr Wasserstoffatom an den zweiten Chinonsauerstoff abgiebt, diesen in Hydroxyl verwandelnd:



Das β Naphtochinonanilid ist demnach ein Oxynaphtochinon, in welchem die Gruppe ($=NC_6H_5$) für ein Chinonsauerstoff eingetreten ist. Thatsächlich erhält man durch Abspaltung dieser Gruppe ein Oxynaphtochinon.

β Naphtochinon-γbromanilid.

NC_6H_4Br

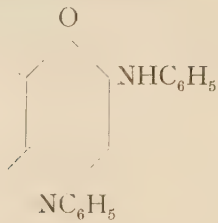
Da bei der Schwerverbrennlichkeit des β Naphtochinonanilids Fehler der Analyse nicht ausgeschlossen waren, suchte ich dieselbe dadurch zu kontrollieren, dass ich statt Anilin Parabromanilin verwendete. Die Brombestimmung musste dann die Analysen der vorigen Verbindung bestätigen.

1) 0,3045 gr. Substanz verbrauchten 9,3 cbcm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-lösung = 0,0744 gr. Brom.
2) 0,210 gr. Substanz verbrauchten 6,4 cbcm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-lösung = 0,0512 gr. Brom.

	Berechnet:	*Gefunden:*	
	für $C_{16}H_{10}BrNO_2$		
		1.	2.
Br.	24,39 %	24,43 %	24,38 %.

Das β Naphtochinon-γbromanilid bildet braunrote Blättchen, die in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem β Naphtochinonanilid entsprechen. Es schmilzt bei 252°.

β Naphtochinondianilid.



Diese Verbindung[1]) bildet sich wie oben erwähnt aus dem β Naphtochinonanilid, aus dem β Naphtochinon oder aus dem α Naphtochinonchlorimid[2]) und Anilin. Ich erhielt dieselbe ferner aus β Naphtochinon-β chlorimid, nach der beim β Naphtochinonanilid beschriebenen Methode. Während sich in alkoholischer Lösung aus dem β Naphtochinon-α chlorimid nur das Monoanilid bildet, liefert die β Verbindung nur das Dianilid. Bei dieser letzteren Reaktion kann man annehmen, dass sich zunächst das Monoanilid bildet und dieses sofort mit einem zweiten Molekül Anilin reagiert:

$$1)\quad C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NCl & \beta \end{cases} + NH_2C_6H_5 + H_2O =$$

$$C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ OH & \beta \\ NC_6H_5 & \alpha \end{cases} + NH_4Cl.$$

$$2)\quad C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ OH & \beta \\ OC_6H_5 & \alpha \end{cases} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NHC_6H_5 & \beta \\ NC_6H_5 & \alpha \end{cases} + H_2O.$$

oder dass sich zuerst das Dianilid des β Naphtochinons bildet und dann sich analog dem Monoanilid in ein Derivat des α Chinons umlagert:

$$1)\quad C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NCl & \beta \end{cases} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NC_6H_5 & \beta \\ NHC_6H_5 & \alpha \end{cases} + NH_4Cl.$$

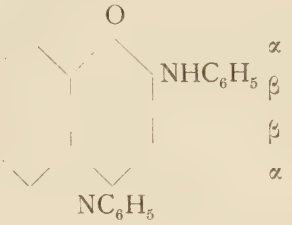
$$2)\quad C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NC_6H_5 & \beta \\ NHC_6H_5 & \alpha \end{cases} = C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NHC_6H_5 & \beta \\ NC_6H_5 & \alpha \end{cases}$$

1) Zinke, B. 15. 481.

2) Jankelewicz, Dissertation.

Das Naphtochinondianilid zeigt die von Zinke resp. Jankelewicz angegebenen Eigenschaften: Schmelzpunkt 180—181°, lange biegsame rote Nadeln, in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in heissem Alkohol. In Säuren löst es sich mit schön violetter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser resp. beim Neutralisieren wieder aus.

Die von Jankelewicz offen gelassene Frage in der Konstitution, ob die zweite Phenylamingruppe die Stellung 2 oder 3 einnehme, muss nach seiner Bildung aus β Naphtochinonderivaten dahin beantwortet werden, dass es die dem übriggebliebenen Chinonsauerstoffe benachbarte Stelle einnimmt, dass dem Körper also folgende Konstitution zukommt:



Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Werte:

1) 0,200 gr. Substanz lieferten 0,095 gr. H_2O = 0,01055 gr. H und 0,595 gr. CO_2 = 0,1623 gr. C.
2) 0,202 gr. Substanz lieferten 0,103 gr. H_2O = 0,01144 gr. H und 0,602 gr. CO_2 = 0,16419 gr. C.
3) 0,391 gr. Substanz gaben 30,2 cbcm Stickstoff bei 21,5° und 757 mm Druck = 0,034137 gr. N.
4) 0,265 gr. Substanz gaben 19,8 cbcm Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck = 0,022235 gr. N.

	Berechnet:	*Gefunden:* für $C_{22}H_{16}N_2O$			
		1.	2.	3.	4.
H	4,93 %	5,27 %	5,66 %	—	—
C	81,48 %	81,15 %	81,23 %	—	—
N	8,64 %	—	—	8,73 %	8,39 %.

Amidonaphtolsulfosäure.

$C_{10}H_5 : NH_2 : OH : SO_3H$. 1 : 2 : 4.

Uebergiesst man βNaphtochinon-αchlorimid mit einem Ueberschuss von konzentriertem wässerigen Natriumbisulfit, so löst es sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen auf und nach einiger Zeit scheidet sich die Sulfosäure als schmutziggrauer Niederschlag ab. Man saugt diesen ab und bringt ihn bei Gegenwart eines reduzierenden Mittels am besten $NaHSO_3$, da die Sulfosäure sich leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert, durch Natriumcarbonat in Lösung. Filtriert man diese Lösung in verdünnte Salzsäure, so fällt die Sulfosäure in Form feiner weisser Nadeln aus.

Eine ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

0,208 gr. Substanz lieferten 0,199 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,0274 gr. S.

	Berechnet:	*Gefunden:*
S	13,39 %	13,17 %.

Die Reaktion scheint so zu verlaufen, dass das Natriumbisulfit zunächst reduzierend wirkt, und dann die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure das entstandene Amidonaphtol sulfuriert:

$$C_{10}H_6 \cdot NCl \cdot O + 2SO_2 + 4H_2O =$$
$$C_{10}H_6 \cdot NH_2OH + 2H_2SO_4 + HCl =$$
$$C_{10}H_5 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H + H_2O + HCl + H_2SO_4.$$

Die Säure ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser; sie löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die jedoch sehr bald durch Oxydation missfarbig wird. An der Luft färbt sich die reine Säure ebenfalls rasch violett. Ihr Verhalten ist im Allgemeinen der von Seidel[1]) dargestellten Isomeren

1) B. 25. 224.

$$C_{10}H_5(NH_2)^{\gamma}(OH)^{\alpha}(SO_3H)^{\beta}$$

vollständig analog. Sie bildet wie diese, in alkoholischer Suspension mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von spez. Gewicht 1 . 3 erwärmt, eine gelbe Diazoverbindung.

Die Konstitution der Amidonaphtolsäure wurde auf folgende Weise ermittelt:

1) Die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 führte zu Phtalsäure, die ausgeäthert und sublimiert wurde. Die Schmelze des gebildeten Anhydrits mit Resorcin ergab mit verdünntem Alkali übergossen die charakteristische Fluorescens des aus der Phtalsäure gebildeten Fluoresceïns. Die glatte Oxydation zu Phtalsäure berechtigt zu dem Schluss, dass die Sulfogruppe in denselben Kern eingetreten ist, in dem sich die Amido- und Hydroxylgruppe befindet.

2) Nach den neueren Untersuchungen von Friedländer und Lucht[1]) wurde konstatiert, dass bei den Sulfosäuren der Naphtalinderivate nur dann die Sulfogruppe durch nascierenden Wasserstoff leicht eliminiert wird, wenn sich dieselbe in einer α Stellung befindet. Da sich in vorliegender Amidonaphtolsulfosäure nach 1. die Sulfogruppe nur in der Stellung 3. oder 4. befinden konnte, so war für die Bestimmung der Konstitution die Ausführung dieses Versuches massgebend: Die Amidonaphtolsulphosäure wurde in Wasser fein suspendiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und Natriumamalgam zugegeben. Nach kurzer Zeit machte sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar: derselbe wurde ausserdem noch mit Bleipapier konstatiert. Die Sulfogruppe nimmt demnach die Stelle 4 ein.

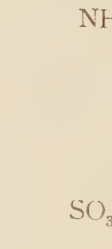
Das gebildete Amidonaphtol 1 : 2 wurde mit Aether extrahiert und durch Ueberführung in sein in Salzsäure schwerlösliches Chlorhydrat und durch das bei der Oxydation desselben entstehende β Naphtochinon[2]) indentifiziert.

---

1) Lucht, Dissertation.

2) Liebermann, B. 16. 2862.

Der vorliegenden Säure kommt demnach folgende Konstitution zu:



Amidonaphtolsulfosäure.

$C_{10}H_5 \cdot NH_2 : OH : SO_3H$. 2 : 1 : 4.

Unterwirft man das βNaphtochinon-βchlorimid wie die αVerbindung der Behandlung mit Natriumbisulfit, so resultiert eine der vorigen isomere Sulfosäure, die sich dieser in den Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften vollständig analog verhält: wie diese eine Diazoverbindung bildet etc.

Ein dem oben besprochenen ganz gleicher Konstitutionsbeweis führt zu der Konstitutionsformel:

Analyse:

0,218 Substanz lieferten 0,213 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,02925 gr. S.

	Berechnet:	*Gefunden:*
S	13,39 %	13,42 %.

αNitroso-βnaphtol.

$C_{10}H_6 \cdot NO : OH.$ 1 : 2.

Darstellung aus βNaphtochinon-αchlorimid:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NCl \\ O \end{matrix} + NH_2OH + H_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} + NH_4Cl + O.$$

Man versetzt die warme alkoholische Lösung des Chlorimids mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel und erwarmt sich unter lebhafter Gasentwicklung. Sobald diese aufgehört hat, ist die Reaktion beendet. Man giesst nun in die 5—6fache Menge Wasser, saugt die noch dunkel gefärbte Krystallmasse ab und löst dieselbe in möglichst wenig heissem Alkohol: Auf Zusatz von heisser alkoholischer Natronlauge scheidet sich dann das für dieses Nitrosonaphtol charakteristische Natriumsalz[1] ab. Dieses löst man in heissem Wasser und zersetzt es mit Salzsäure. Man erhält so das αNitroso-βnaphtol als feine, hellbraun gefärbte Nadeln.

βNitroso-αnaphtol.

$C_{10}H_6 \cdot NO : OH.$ 2 : 1.

Diese Verbindung erhält man wie die vorige durch Behandeln von βNaphtochinon-βchlorimid mit Hydroxylamin. Das rohe Nitrosonaphtol krystallisiert man zunächst aus Wasser um und reinigt es weiter durch sein in Alkohol unlösliches Kalkaliumsalz, das für diese Verbindung sehr charakteristisch ist.[2]

1) Ilinsky, B. 17. 2585.
2) Ilinsky, B. 17. 2590.

β Naphtochinondichlorimid.

1. Ausgangsmaterial.

Die von Bamberger und Schiefferling[1]) angegebene Darstellungsmethode des 1 : 2 Naphtylendiamins durch Spaltung des Phenylazonaphtylamins wurde dahin modifiziert, dass als Reduktionsmittel Zinnchlorür angewendet wurde. Wenn man hier genügende Mengen nicht zu konzentrierter Salzsäure anwendet, so bleibt alles Anilin in Lösung und nur das in Salzsäure schwerlösliche salzsaure Naphtylendiamin scheidet sich ab. Dieses wurde durch Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Dann wurde das Naphtylendiamin mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt und als solches einmal aus Wasser und einmal aus Benzol umkrystallisiert. Das zur Verwendung kommende seigte den Schmelzpunkt 95—96°.

2. Darstellung des β Naphtochinondichlorimids.

Sorgfältigst gereinigtes — unreines liefert keine brauchbaren Resultate — Naphtylendiamin (1 : 2) wurde unter besonders guter Kühlung der Einwirkung von Chlorkalklösung ausgesetzt. Die Reaktion verlief wie bei den Amidonaphtolen, nur dass hier die Zwischenfärbung dunkelgrün ist. Die abgeschiedenen gelben Flocken ballen sich bei kräftigem Rühren fest zusammen und setzen sich zu Boden. Man giesst die darüberstehende Flüssigkeit ab und dekantiert einige Male mit kaltem Wasser. Dann löst man noch feucht in Benzol, filtriert

1) B. 22. 1376.

und fällt mit Petroläther. Das Dichlorimid bildet so feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 105°, zersetzt sich 120° und ist so unbeständig, so dass man schon nach kurzer Zeit keine annähernd stimmende Analyse erhält.

Frisch bereitet lieferte dasselbe folgende Werte:

1) 0,222 gr. Substanz verbrauchten 19,1 cbcm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-lösung entsprechend 0,0678 gr. Cl.

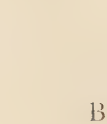
2) 0,214 gr. Substanz verbrauchten 18,2 cbcm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-lösung = 0,0646 gr. Cl.

Berechnet:	*Gefunden:*	
für $C_{10}H_6N_2Cl_2$		
	1.	2.
Cl = 31,55 %	30,54 %	30,19 %.

Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure führt auch hier wieder zu 1. 2. Naphtylendiamin, das durch seine Schwerlöslichkeit in Salzsäure und durch seine Farbenreaktion mit Eisenchlorid (grün) indentifiziert wurde. Es ist dies ein Beweis, dass auch hier das Chlor nicht direkt, sondern durch Vermittlung des Stickstoffs an den Kern gebunden ist. Hierfür sprechen auch die den Monochlorimiden analoge Reaktionen: ebenso sind die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften denselben sehr ähnlich.

B. Ortobenzochinonchlorimide.

o.p. Dibrom-o. benzochinonchlorimid.



1. Ausgangsmaterial.

a) *o.p. Dibrom-o.nitrophenol.* Die von Goldstein[1]) angegebene Bromierungsmethode des Orthonitrophenols mit Bromwasser eignet sich schon wegen den grossen Flüssigkeitsmengen, die hierbei nötig werden, nicht zur Darstellung grösserer Mengen des Dibromphenols. Auch ist die Menge des zugegebenen Aetznatrons von nicht unwesentlichem Einfluss auf die Ausbeute. Nach mehreren Versuchen in dieser Richtung habe ich folgende Methode und Verhältnisse, die sich auch zur Darstellung des m. m. Dibrom-p nitrophenols $C_6H_2OH : Br : NO_2 : Br =$ 1 : 3 : 4 : 5 als geeignet gezeigt haben, angewendet: Man löst jeweils 20 gr. o. nitrophenol in 12—13 gr. Aetznatron und giebt hierzu langsam unter Umschütteln eine auf ca. 1 Liter verdünnte Lösung von 50 gr. Brom in Bromkalium.

Das Dibromnitrophenol scheidet sich hierbei nahezu quantitativ ab und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol genügend rein zu weiterer Verwendung.

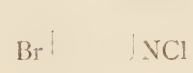
b) *o.p. Dibromamidophenol.* Zu dem in Alkohol gelösten Dibromnitrophenol giebt man in kleinen Portionen die berechnete, in Salzsäure gelöste Menge Zinnchlorür. Unter ziemlicher Erwarmung tritt Reduktion ein und beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrat ab. Dieses wird wie die vorhergenannten Amidoverbindungen durch Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

1) B. 11. 1943.

2. Darstellung des o. p. Dibrom-o. chinonchlorimids

wie die der Naphtochinonchlorimide mit Chlorkalk. Die Zwischenfarbung ist dunkelgelb. Der eigelbe Niederschlag klumpt sich beim Rühren zusammen und wird durch Waschen mit Wasser von der chlorhaltigen Flüssigkeit befreit. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, Versuche sie umzukrystallisieren verharzen sie; auf ihre Reinigung und Analyse musste daher verzichtet werden. Ich beschränkte mich auf die Anstellung der den Naphtochinonchlorimiden analoge Reaktionen und auf die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, die wieder zu o. p. Dibrom o. amidophenol führte.

p Brom-o chinondichlorid.



1. Ausgangsmaterial.

Das aus dem zur Verfügung stehenden Acetanilid erhaltene p. Bromacetanilid wurde nitriert und das resultierende p. Brom-o.nitracetanilid [1]) durch Lösen in heisser 50% Schwefelsäure verseift und durch Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser das p. Brom-o. nitranilin abgeschieden. Nachdem dieses einmal aus Alkohol umkrystallisiert war, wurde es auf die übliche Weise mit Zinnchlorür reduziert und das entstehende p. Brom-o. phenylendiamin gereinigt.

1) Die bis hierher angeführten Operationen wurden nach Hübner A. 209 ausgeführt.

2. Darstellung des p Brom - o chinondichlorimids.

Das p. Brom-o. phenylendiamin, in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk behandelt, zeigte dieselben Erscheinungen wie die anderen Amidoverbindungen. Die Zwischenfärbung ist jedoch dunkelbraun. Es gleicht dem letztgenannten Chlorimid in seiner grossen Unbeständigkeit; von Zinnchlorür wird es ebenfalls reduziert.

Dargestellt wurden:

A. Naphtochinonchlorimide und Derivate.

β Naphtochinon-α chlorimid.
β Naphtochinon-β chlorimid.
β Naphtochinondichlorimid.
β Naphtochinonanilid.
β Naphtochinon-p. bromanilid.
β Naphtochinondianilid.
1. 2. 4. Amidonaphtolsulfosäure.
2. 1. 4. »
α Nitroso-β naphtol.
β Nitroso-α naphtol.

B. Orthobenzochinonchlorimide.

o. p. Dibrom-o. chinonchlorimid.
p. Brom-o. chinondichlorimid.